

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent JP4371954A
Title: PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK ;
Abstracted Patent JP4371954 ;
Publication Date: 1992-12-24 ;
Inventor(s): MURAKI AKIRA; others: 01 ;
Applicant(s): TOPPAN PRINTING CO LTD ;
Application Number: JP19910148721 19910620 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: G03F1/08 ; H01L21/027 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a photomask blank and photomask excellent in storage stability with which a high-accuracy fine pattern can be surely formed.

CONSTITUTION: The photomask blank essentially consists of a glass substrate 1, intermediate layer 2 comprising a chromium oxide nitride film (Cr:O:N), light shielding layer 3 comprising a tungsten film containing carbon (W:C), coating layer 4 comprising a chromium oxide nitride film (Cr:O:N), and a thin film layer 5 comprising a tungsten film (W:C) containing carbon. By providing the intermediate layer 2 having affinity with both of the glass substrate 1 and the light shielding layer 3 between them, adhesion strength between them can be improved. Since the thin film layer 5 consists of a tungsten material having fast etching rate and the resist layer can be made thin, the working accuracy for the formation of resist patterns can be improved. Moreover, the thin film layer 5 acts as an etching mask during etching the coating layer 4, so that the accuracy of etching can be improved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-371954

(43) 公開日 平成4年(1992)12月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/08	K	7369-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-148721

(22) 出願日 平成3年(1991)6月20日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 村木 明良

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 吉田 利三郎

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

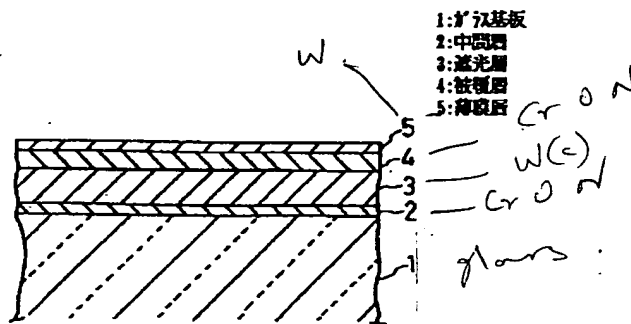
(74) 代理人 弁理士 上田 章三

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク及びフォトマスク

(57) 【要約】

【目的】 保存安定性に優れかつ高精度の微細パターンを確実に形成できるフォトマスクブランクとフォトマスクを提供すること。

【構成】 ガラス基板1と、酸化窒化クロム膜 (Cr : O : N) から成る中間層2と、炭素を含むタングステン膜 (W : C) から成る遮光層3と、酸化窒化クロム膜 (Cr : O : N) から成る被覆層4と、炭素を含むタングステン膜 (W : C) から成る薄膜層5とでその主要部が構成され、ガラス基板1と遮光層3との間にこれ等双方に親和性を有する中間層2が介在されているため両者間の密着強度の向上が図れ、かつ上記薄膜層5がエッチング速度の速いタングステン系材料で構成されレジスト層の厚さを薄くできるためレジストパターン形成時の加工精度の向上が図れ、更に、上記薄膜層5等がこれより下側にある被覆層4等をエッチングする際にエッチングマスクとして作用するためその加工精度も向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板と、この透明基板上に積層されたクロムを主成分とする中間層と、この中間層上に積層されたタングステンを主成分とする遮光層と、この遮光層上に積層されその膜厚が上記中間層より大きく設定されたクロムを主成分とする被覆層、とを備えることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項2】 透明基板と、透明基板上に積層された酸化窒化クロム膜から成る中間層と、中間層上に積層された炭素を含むタングステン膜から成る遮光層と、遮光層上に積層されその膜厚が上記中間層より大きく設定された酸化窒化クロム膜から成る被覆層と、被覆層上に積層された炭素を含むタングステン薄膜から成る薄膜層、とを備えることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項3】 透明基板と、この透明基板上に積層されたクロムを主成分とする中間層と、この中間層上に積層されたタングステンを主成分とする遮光層と、この遮光層上に積層されたクロムを主成分とする被覆層とを備え、上記中間層と遮光層及び被覆層とが同一形状にパターンニングされていることを特徴とするフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体、IC、LSI等の製造に用いられるフォトマスクブランクとフォトマスクに係り、特に、その保存安定性に優れしかも高精度の微細パターンを確実に形成できるフォトマスクブランクとフォトマスクの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種のフォトマスクは、図8に示すように透明基板aと遮光層bとでその主要部が構成されるフォトマスクブランクc上へフォトレジストrを塗布し、かつ、パターン露光した後このフォトレジストrを現像し（図9参照）、かつ、残留するフォトレジストrをマスクにして上記遮光層bをエッチングによりパターンニングし（図10参照）、更に上記フォトレジストrをアルカリ溶液等により除去する一連のフォトリソグラフィ工程に従って製造されている。

【0003】 そして、最近のLSI等の微細化の要求に伴い従来の紫外線露光法から微細露光が可能な電子線露光法に、また、従来のウェットエッチング法からサイドエッチの少ないドライエッチング法へと移行されている。

【0004】 ところで、上記遮光層bのエッチング方式としてドライエッチング法を採った場合、プラズマダメージによるレジストパターンの寸法変化が大きくなりこれに伴って図10に示すように遮光層bの加工精度が劣化する欠点があった。尚、ドライエッチング時におけるプラズマ条件について放電電力密度を低くしガス圧を比較的高く設定することによりレジストパターンと遮光層bのエッチング速度の調整が図れ上記遮光層bの加工精

度を高めることは可能となるが、このような設定条件にするとエッチング速度が極端に遅くなるため従来のウェットエッチングと比較して生産性が著しく悪くなる欠点があった。

【0005】 そこで、特開昭61-138257号公報においては、上記遮光層b上へこの遮光層bのエッチング条件に対し耐性を有する被覆層dを設けることにより（図11参照）上記諸欠点を解消するフォトマスクブランクが記載されている。

10 【0006】 すなわち、このフォトマスクブランクにおいては図12に示すように被覆層d上にレジストパターンrを形成し、かつ、被覆層dをドライエッチングによりパターンニングすると共に（図13参照）、この被覆層d用のエッチングガスとは相違するドライエッチングガスにて遮光層bをドライエッチングし図14に示すようなフォトマスクMを求めるものであった。

20 【0007】 そして、上記遮光層bをドライエッチングする際、パターンニングされた被覆層dが図14に示すように遮光層bに対しエッチングマスクとして作用するため、このエッチング段階においてレジストパターンにダメージがでてきても上記遮光層bが寸法変化を受け難くなり、従って、高精度の微細パターンが形成できるというものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この種のフォトマスクブランクを構成する場合、フォトマスクの遮光パターンとして作用するためにはその遮光層bが2.6～3.0程度の光学濃度を具備する必要がある、従って、その膜厚について1000オングストローム前後の大きな値に設定する必要があった。

30 【0009】 そして、フォトマスクブランクからフォトマスクを求める際の作業効率等を考慮した場合、上記遮光層bについてはそのエッチング速度の速い材料でこれを構成することが望ましく、従来、クロム系やモリブデン系材料等よりそのエッチング速度の速いタングステン系材料が主に利用されている。

40 【0010】 しかし、このタングステン系材料で上記遮光層bを構成した場合、このタングステン系材料はガラス等透明基板aとの親和性に乏しいため、この遮光層bが透明基板aから経時的に剥離し易く求められたフォトマスクブランクやフォトマスクについてその保存安定性に欠ける問題点があった。

【0011】 本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、上記遮光層としてタングステン系材料が適用されたフォトマスクブランクとフォトマスクとを前提とし、長期に亘る保存安定性と高精度の微細パターンが形成可能なフォトマスクブランクとフォトマスクを提供することにある。

【0012】

50 【課題を解決するための手段】 すなわち請求項1に係る

3

発明は遮光層としてタングステン系材料が適用されたフォトマスクブランクを前提とし、透明基板と、この透明基板上に積層されたクロムを主成分とする中間層と、この中間層上に積層されたタングステンを主成分とする遮光層と、この遮光層上に積層されその膜厚が上記中間層より大きく設定されたクロムを主成分とする被覆層、とを備えることを特徴とするものであり、また、請求項2に係る発明も遮光層としてタングステン系材料が適用されたフォトマスクブランクを前提とし、透明基板上に積層された酸化窒化クロム膜から成る中間層と、中間層上に積層された炭素を含むタングステン膜から成る遮光層と、遮光層上に積層されその膜厚が上記中間層より大きく設定された酸化窒化クロム膜から成る被覆層と、被覆層上に積層された炭素を含むタングステン薄膜から成る薄膜層、とを備えることを特徴とするものである。

【0013】他方、請求項3に係る発明は遮光層としてタングステン系材料が適用されたフォトマスクを前提とし、透明基板と、この透明基板上に積層されたクロムを主成分とする中間層と、この中間層上に積層されたタングステンを主成分とする遮光層と、この遮光層上に積層されたクロムを主成分とする被覆層とを備え、上記中間層と遮光層及び被覆層とが同一形状にパターニングされていることを特徴とするものである。

【0014】このような技術的手段において上記透明基板としては、ソーダライムガラス、硼硅酸ガラス、石英ガラス、水晶、サファイヤ等光学的に透明な任意の材料が適用でき、また、その厚みについて本質的な制約はないが通常0.2～6mm程度に設定された材料が用いられる。

【0015】また、クロムを主成分とする中間層は透明基板と遮光層間に介在されて両者間の密着強度を向上させる作用を有しかつ光反射防止層としての作用を有するもので、窒素又は酸素の少なくとも一つの成分を含むクロム膜（例えばCr:N, Cr:O:N等で表現する）にて構成されるものである。尚、窒素又は酸素の少なくとも一つの成分を含むクロム膜の形成方法としては、マグネトロンスパッタリング、イオンアシスト蒸着、イオンプレーティング、プラズマCVD法等が挙げられる。この場合、クロム膜中への窒素又は酸素の導入量はターゲットの組成比、ガス混合比等を変えることにより調整可能である。また、この中間層は塩素系ドライエッチングガスによりパターニングすることが可能である。

【0016】次に、この中間層上に成膜されるタングステンを主成分とする遮光層としてはタングステン単体膜でこれを構成してもよいし炭素を含むタングステン膜（例えばW:Cで表現する）にてこれを構成してもよい。尚、炭素を含むタングステン膜の形成方法としては、中間層の場合と同様にマグネトロンスパッタリング、イオンアシスト蒸着、イオンプレーティング、プラズマCVD法等が挙げられる。この場合、タングステン

4

膜中への炭素の導入量はターゲットの組成比、ガス混合比等を変えることにより調整することができる。このタングステンを主成分とする遮光層のパターニングについてはフッ素系のドライエッチングガスによりこれを行うことができる。また、上記遮光層が遮光性を有するためには一定の光学濃度（一般には2.6～3.0程度）が必要である。ここでいう遮光性とはフォトマスクとして作用させる際、感光性樹脂の感光領域の光に対しての遮光性のことである。

10 【0017】次に、上記遮光層上に積層されるクロムを主成分とする被覆層としてはクロムを主成分とする中間層と略同一のものが適用できる。この場合、この被覆層の膜厚については上記中間層より大きく設定することを要する。これは上記中間層をパターニングする際にこの被覆層も塩素系ドライエッチングガスに晒されてエッチングを受けるため、この膜厚が中間層より小さいと遮光層のエッチングマスクとして作用する以外に光反射防止層としての作用も有する被覆層が中間層のパターニングの際にエッチングにより除去されてしまうからである。

20 【0018】

【作用】請求項1～3に係る発明によれば、透明基板とタングステンを主成分とする遮光層との間にこれ等透明基板と遮光層の双方に対し親和性を有するクロムを主成分とする中間層が介在されているため上記透明基板と遮光層との密着強度の向上が図れる。

【0019】また、請求項1に係る発明によれば、フォトマスクブランクのクロムを主成分とする被覆層を塩素系ドライエッチングガスを用いてドライエッチングした後、上記タングステンを主成分とする遮光層をフッ素系ドライエッチングガスを用いてドライエッチングする際にパターニングされた上記被覆層がエッチングマスクとして作用するため、このエッチング段階において上記被覆層上に設けられたレジストパターンにダメージが出てきても上記遮光層は寸法変化を受けずにそのエッチングが完了する。従って、レジストパターンと遮光層のエッチング速度の調整を図ることなく遮光層のエッチング精度が向上するためフォトマスクブランクの透明基板上へ高精度の微細パターンをその生産性を低下させずに形成することが可能となる。

40 【0020】他方、請求項2に係る発明によれば、酸化窒化クロムから成る被覆層上にこれよりエッチング速度が速い炭素を含むタングステン薄膜から成る薄膜層を備えており、フッ素系ドライエッチングガスを用いてこの薄膜層をドライエッチングする際レジストパターンがダメージを受けないうちにそのエッチングを完了させることが可能となるため上記レジストパターンを厚く設定する必要がない。

50 【0021】従って、膜厚が薄くなる分パターン露光時における光の散乱が防止されて露光解像度の向上が図れると共に現像処理によりレジストパターンを形成する際

5

の加工精度の向上が図れ、上記遮光層のエッチング精度の向上と相乗してフォトマスクブランクの透明基板上へ更に高精度の微細パターンをその生産性を低下させずに形成することが可能となり、かつ、遮光層と薄膜層とが共に炭素を含むタングステン膜から成ることからこの遮光層のドライエッチング処理の際に上記レジストパターンと薄膜層を同時に除去することが可能となる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【0023】この実施例に係るフォトマスクブランクは、図1に示すように6インチ角、厚さ0.09インチのフォトマスク用石英ガラス基板1と、ガラス基板1上に成膜された厚さ250～350オングストロームの酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る中間層2と、この中間層2上に成膜された厚さ500～800オングストロームの炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る遮光層3と、この遮光層3上に成膜され上記中間層2の膜厚の2倍の膜厚(すなわち500～700オングストローム)を有する酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る被覆層4と、この被覆層4上に成膜された厚さ100～500オングストロームの炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る薄膜層5とでその主要部が構成され、その光学的濃度は3.0、その光反射率は300～800nmの範囲で表裏とも15%以下であった。

【0024】そして、このフォトマスクブランクは以下のようにして製造されている。

【0025】まず、上記ガラス基板1をクロム混酸液による通常のスパッタ前洗浄を行った後、直流マグネトロンスパッタ装置(徳田製作所製システム50A)に装着した。ここで、スパッタリングターゲットは3Nグレードのタングステンターゲットと4Nグレードのクロムターゲットを使用した。

【0026】次に、真空槽内を 2×10^{-4} Paまで排気した後、Arガス20Sccm、窒素ガス5Sccm、及び酸素ガス25Sccmを導入し、全圧 9×10^{-1} Paにて放電電流1A、2分45秒間の条件でクロムターゲットをスパッタリングし酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る中間層2を室温に設定されているガラス基板1上に成膜した。スパッタ終了後、真空槽内を 2×10^{-4} Paまで排気し、タングステンターゲットに切換え、Arガス20Sccmとメタン(CH₄)ガス12Sccmを導入し、全圧 1.1×10^{-1} Paにて放電電流2A、5分間の条件でスパッタリングして炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る遮光層3を成膜した。

【0027】次いで、クロムターゲットに切換え、Arガス20Sccm、窒素ガス5Sccm、及び酸素ガス25Sccmを導入し、全圧 9×10^{-1} Paにて放電電流1A、5分30秒間の条件でクロムターゲットをスパッタリングし

6

酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る被覆層4を成膜した後、再度、タングステンターゲットに切換え、Arガス20Sccmとメタン(CH₄)ガス12Sccmを導入し、全圧 1.1×10^{-1} Paにて放電電流2A、2分30秒間の条件でスパッタリングして炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る薄膜層5を成膜して上記フォトマスクブランクを求めた。

【0028】尚、このフォトマスクブランクは、ガラス基板1と炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る遮光層3との間にこれ等ガラス基板1と遮光層3の双方に親和性を有する酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る中間層2が介在されているため、上記ガラス基板1と遮光層3との密着強度が増大して遮光層3の剥離が起り難くなりフォトマスクブランクとしての保存安定性が飛躍的に向上する利点を有していた。

【0029】『フォトマスクの製法』以下、このようにして求めたフォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造した。

【0030】まず、このフォトマスクブランクに対しクロム混酸液による通常レジストコート前洗浄を行い、電子線レジストPBS(チッソ(株)社製)をスピニングコートしかつプリベークを行って厚さ4000オングストロームのレジスト層rを形成した後、図2に示すように電子ビーム露光装置によりレジスト層rに適する露光を行いかつ現像を行って図3に示すようなレジストパターンrを形成した。尚、以上は標準的なプロセスですべて処理した。

【0031】次に、上記レジストパターンrが形成されたフォトマスクブランクをドライエッチング装置DEA-503(日電アネルバ社製)に装着し、 5×10^{-6} Paまで排気した後、CF₄ガス95SccmとO₂ガス5Sccmのドライエッチングガスによりガス圧40Pa、高周波電力密度0.24W/cm²の条件で約30秒間ドライエッチング処理を施し、図4に示すように炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る薄膜層5をまずパターンニングした。

【0032】このとき、この薄膜層5の膜厚は上述したように薄く設定されておりかつエッチング速度の速いタングステン系材料で構成されているため、そのエッチング時間が30秒間と短く上記レジストパターンrがダメージを受けないうちにエッチングが終了するためレジスト層rの膜厚を上記のように薄く設定することができ、従って、レジスト層rの膜厚が薄くなる分パターン露光時における光の散乱が防止されて露光解像度の向上が図れ併せて現像処理によりレジストパターンrを形成する際の加工精度の向上が図れた。

【0033】次に、メカニカルブースターポンプで排気し、CCl₄ガス49SccmとO₂ガス45Sccmのドライエッチングガスによりガス圧40Pa、高周波電力密度0.24W/cm²の条件で約6分間ドライエッチング処

7

理を施し、図5に示すように酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る被覆層4をパターンニングした。

【0034】このとき、既にパターンニングされている薄膜層5が上記被覆層4のエッチングマスクとして作用するため、このエッチング段階でレジストパターンrにダメージがでてきても上記被覆層4は寸法変化を受けずにエッチングが完了する。従って、レジストパターンrと被覆層4のエッチング速度の調整を図ることなく被覆層4のエッチング精度を向上できる利点を有している。

【0035】更に、メカニカルブースターポンプで排気し、CF₄ガス95SccmとO₂ガス5Sccmのドライエッチングガスによりガス圧5Pa、高周波電力密度0.48W/cm²の条件で約2分間ドライエッチング処理を施し、図6に示すように炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る遮光層3をパターンニングした。このとき、最上層の炭素を含むタングステン膜(W:C)から成る薄膜層5は図6に示すようにレジストパターンrと共に除去されるが、既にパターンニングされている酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る被覆層4がエッチングマスクとして作用するため上記遮光層3は寸法変化を受けずにエッチングが完了する。

【0036】次に、メカニカルブースターポンプで排気し、CCl₄ガス49SccmとO₂ガス45Sccmのドライエッチングガスによりガス圧40Pa、高周波電力密度0.24W/cm²の条件で約3分間ドライエッチング処理を施し、酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る中間層2をパターンニングして図7に示すようなフォトマスクを求めた。

【0037】このとき、最上層の酸化窒化クロム膜(Cr:O:N)から成る被覆層4もエッチングを受けるが、その膜厚が上記中間層2の膜厚の2倍に設定されているため除去されることがなく、かつ、この被覆層4と遮光層3がエッチングマスクとして作用するため中間層2は寸法変化を受けずにエッチングが完了する。

【0038】このようにして求められたこのフォトマスクはパターン設計寸法を非常に高精度で再現していた。

【0039】

【発明の効果】請求項1～3に係る発明によれば、透明基板と遮光層との密着強度の向上が図れるため保存安定

8

性に優れたフォトマスクブランク並びにフォトマスクを提供できる効果を有している。

【0040】更に、フォトマスクブランクの透明基板上へ高精度の微細パターンを形成することが可能になるため、このフォトマスクブランクを用いて高精度の微細パターンが形成されたフォトマスクをその生産性の低下を引起こすことなく簡便に提供できる効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に係るフォトマスクブランクの構成断面図。

【図2】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図3】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図4】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図5】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図6】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図7】完成されたフォトマスクの構成断面図。

【図8】従来のフォトマスクブランクの構成断面図。

【図9】このフォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図10】上記フォトマスクブランクを用いてフォトマスクを製造する工程説明図。

【図11】改良された従来のフォトマスクブランクの構成断面図。

【図12】改良されたフォトマスクブランクを用いたフォトマスクの製造工程説明図。

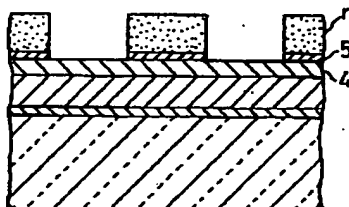
【図13】改良されたフォトマスクブランクを用いたフォトマスクの製造工程説明図。

【図14】改良されたフォトマスクブランクを用いたフォトマスクの製造工程説明図。

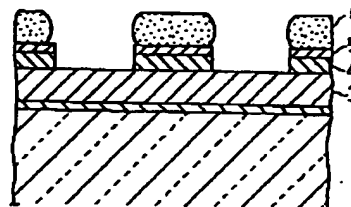
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 中間層
- 3 遮光層
- 4 被覆層
- 5 薄膜層

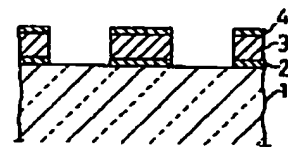
【図4】



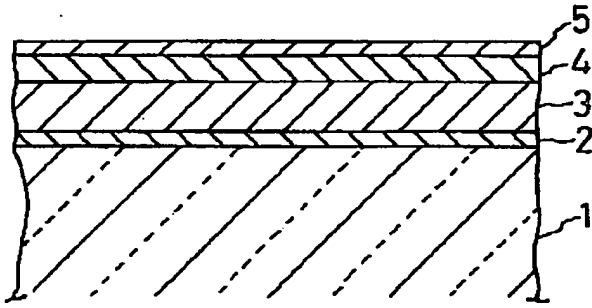
【図5】



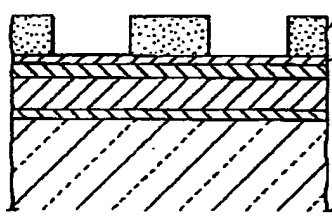
【図7】



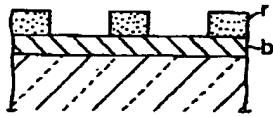
【図1】



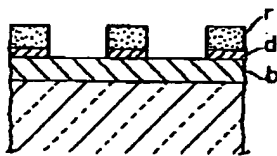
【図3】



【図9】

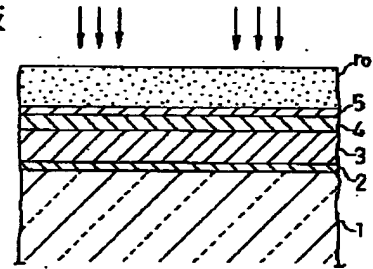


【図13】

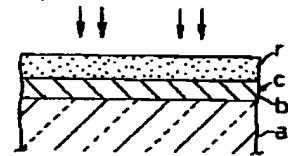


【図2】

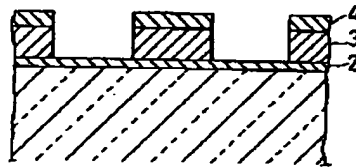
1: 基板
2: 中間層
3: 遮光層
4: 被覆層
5: 薄膜層



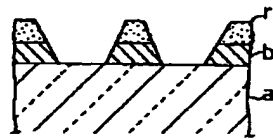
【図8】



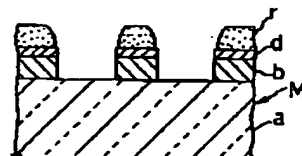
【図6】



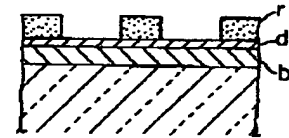
【図10】



【図14】



【図12】



【図11】

